

Usages alimentaires et oléochimiques du complexe laurique (1)

Food and oleochemical uses of the lauric complex

J. GRAILLE⁽²⁾

Résumé. — Les huiles lauriques sont utilisées en l'état ou hydrogénées à divers degrés, pures ou en mélange avec d'autres corps gras. Elles rentrent dans la composition des margarines de table ou de pâtisserie, des graisses blanches pour feuilletage, des graisses et shortening pour : la cuisine, la boulangerie, la pâtisserie, la biscuiterie, les pâtes et fourrages et la confiserie (caramel, toffee).

Elles sont également utilisées sous forme de stéarines hydrogénées et d'huiles hydrogénées interestérifiées. Les usages sont alors pour l'essentiel ceux du beurre de cacao : fourrage, couverture, enrobage et végécao.

La transestérification des huiles lauriques hydrogénées avec d'autres huiles permet d'obtenir une multitude de graisses aux utilisations très spécifiques.

En oléochimie, du fait des propriétés tensioactives remarquables des dérivés des chaînes en C12 et C14, les huiles lauriques sont à la base de la plupart des dérivés tensioactifs. Citons pour l'essentiel : les esters de polyols, les imidazolines issues des acides gras, les protéines acylées à partir des chlorures d'acides, les esters sulfonates, les amides, les bétaines issues des esters méthyliques, les alkylsulfates, les non ioniques issus des alcools gras, les cationiques et bétaines issus des amines grasses, les cétones à longues chaînes, les alcools secondaires et leurs esters issus des cétones à longue chaîne, les iso alkylamines issues des cétones à longues chaînes, les carburants de substitution, notamment pour les moteurs Diesel.

Mots clés. — Cocotier, complexe laurique, alimentation, oléochimie

INTRODUCTION

Les huiles lauriques sont représentées pratiquement par deux huiles :

- l'huile de cocotier (coprah et coco)
- l'huile de palmiste

L'évolution de la production mondiale de ces deux huiles est donnée sur le tableau I. On constate que la production d'huile de coco est quasiment constante et oscille autour de 3 millions de tonnes. La production d'huile de palmiste n'augmente que lentement ; en 1992, elle était de 1,65 million de tonnes et sera encore inférieure à 2 MT en l'an 2000 ; les experts prévoient 1,8 MT [1].

De composition très voisine, ces deux huiles sont quasiment interchangeables pour la plupart des usages alimentaires et non alimentaires (Tabl. II) [2]. On constate cependant que l'huile de cocotier est plus riche en acides gras courts ayant une longueur de chaîne inférieure à C12 : l'acide caproïque (C6) ne se trouve que dans l'huile de cocotier (0,5 %) et on trouve respectivement 7,5 et 3,5 %

Abstract. — Lauric oils are used in their natural state or hydrogenated to varying degrees, either neat or mixed with other oils. They are used in: table or cooking margarines, white fats for flaky pastry, fats and shortenings for: cooking, baking, pastries, biscuits, pastes and fillings and for confectionery (caramel, toffee).

They are also used in hydrogenated stearin and interesterified hydrogenated oil forms, when they are primarily used in the same way as cocoa butter fillings, toppings, coatings, cocoa butter substitute.

Transesterification of hydrogenated lauric oils with other oils leads to a multitude of fats with highly specific uses.

In oleochemistry, lauric oils are the basis of most surfactant derivatives due to the remarkable surfactant properties of their C12 and C14 chain derivatives. Worth mentioning are: polyol esters, imidazolines from fatty acids, acylated proteins from acid chlorides, sulphonate esters, amides, betaines from methyl esters, alkylsulfates, non-ionics from fatty alcohols, cationics and betaines from fatty amines, long chain ketones, secondary alcohols and their esters from long chain ketones, iso alkylamines from long chain ketones, substitute fuels, particularly for Diesel engines.

Key words. — Coconut, lauric complex, foodstuffs, oleochemistry

INTRODUCTION

There are virtually only two lauric oils:

- coconut oil (coconut and copra oils)
- palm kernel oil

The trend in world production of these oils is given in table I. It can be seen that coconut oil production is virtually constant and fluctuates around 3 million tonnes. Palm kernel oil is only growing slowly, with 1.65 million tonnes in 1992, and will still be under 2 million tonnes by the year 2000 (experts forecast 1.8 million tonnes) [1].

These two oils have a very similar composition and are virtually interchangeable for most food and non-food uses (Table II) [2]. However, coconut oil is seen to be richer in short chain fatty acids with a chain length of under C12: caproic acid (C6) is only found in coconut oil (0.5%), and coconut and palm kernel oil respectively contain 7.5 and

(1) Texte de la conférence donnée lors du congrès Eurococo, 8-10 septembre 1993 à Montpellier (France)

(2) Responsable du laboratoire de Lipotechnie UR Chimie-Technologie, CIRAD-CP - BP 5035 - 34032 Montpellier cedex (France)

(1) Text of the paper presented at the Eurococo congress, 8-10 September 1993, Montpellier (France)

(2) Head of the Oils and Fats Chemistry Laboratory Chemistry-Technology Research Unit, CIRAD-CP - BP 5035 - 34032 Montpellier cedex (France)

TABLEAU I. — Production mondiale des huiles lauriques — (*World production of lauric oils*)

Année (Year)	Cocotier (Coconut)	Palmiste (Palm kernel)	Palme (Palm)
1984	2,071	0,768	6,280
1985	2,681	0,880	6,892
1986	3,329	0,989	7,614
1987	3,080	1,020	7,883
1988	2,587	1,095	8,734
1989	2,740	1,320	10,370
1990	3,370	1,450	10,950
1991	3,030	1,460	11,430
1992	2,890	1,630	12,020
2000	3,700	1,800	17,000

TABLEAU II. — Composition en acides gras des huiles de cocotier et de palmiste — (*Fatty acid composition of coconut and palm kernel oils*)

	Cocotier (Coconut)		Palmiste (Palm kernel)	
C6	0,5	→ 13,5	tr	→ 7
C8	7,5		3,5	
C10	5,5		3,5	
C12	48	→ 78	47	→ 76,5
C14	18		17	
C16	9		9	
C18	3		3,5	
C18:1	7	→ 8,5	12,5	→ 16,5
C18:2	1,5		4	

d'acide caprylique (C8) et 5,5 et 3,5 % d'acide caprique (C10) dans l'huile de cocotier et l'huile de palmiste, soit en définitive 14 % d'acides gras courts dans la première et 7 % dans la seconde. En contre partie, l'huile de palmiste contient 2 fois plus d'acides gras insaturés (16,5 % oléique + linoléique) que l'huile de cocotier (8,5 %).

On constate que la proportion globale des acides gras saturés de C12 à C18, avec 77 % environ, est quasiment identique dans les 2 huiles ainsi que pour chacun d'entre eux. Cette proportion d'acides gras saturés détermine leurs propriétés rhéologiques qui sont très proches (Tabl. III).

Si globalement, la production mondiale en corps gras (84 MT en 1992) est dirigée à 90 % vers l'alimentation humaine et à 10 % vers des usages non alimentaires, on constate que, pour un pays donné et pour une huile donnée, on peut s'écarter radicalement de ce ratio (Tabl. IV). Ainsi, aux Etats-Unis en 1986, on constate, selon les statistiques de *Oil World*, que parmi les 3 huiles tropicales importées (cocotier, palmiste et palme), l'huile de cocotier a été dirigée pour 37 % vers l'alimentation humaine et pour 63 % vers des usages non alimentaires, alors que les huiles de palmiste et de palme sont, elles, consommées à 100 % dans l'alimentation humaine [3].

Sur le plan des généralités, nous signalerons enfin que, face aux problèmes que rencontrent les pays industrialisés importateurs, les chercheurs s'efforcent de mettre au point de nouvelles cultures oléagineuses productrices d'huiles très typées et, en particulier, des huiles lauriques (sélection du cuphéas et colzas transgéniques) [4]. L'un des problèmes majeurs du coprah est le risque de contamination par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et par des mycotoxines comme l'aflatoxine sécrétée par *Aspergillus flavus*.

TABLEAU III. — Plages de fusion des huiles de cocotier et de palmiste — (*Melting ranges for coconut and palm kernel oils*)

	Plage de fusion en °C (Melting range in °C)
Cocotier (Coconut)	23-26
Palmiste (Palm kernel)	23-30

TABLEAU IV. — Distribution des usages des huiles tropicales aux Etats-Unis — (*Breakdown of tropical oil uses in the USA*)

Huile (Oil)	Importation (Imports)	Alimentation humaine (Human consumption)		Usages non alimentaires (Non-food uses)	
		(tonnes)	(%)	(tonnes)	(%)
Cocotier (Coconut)	534 000	199 902	37	334 498	63
Palme (Palm)	274 000	274 722	100	—	—
Palmiste (Palm kernel)	140 700	169 658	100	—	—

3.5% caprylic acid (C8), and 5.5 and 3.5% capric acid (C10), i.e. a total of 14% short chain fatty acids in the former and 7% in the latter. On the other hand, palm kernel oil contains twice as much unsaturated fatty acids (16.5% oleic + linoleic) as coconut oil (8.5%).

The overall proportion of saturated fatty acids from C12 to C18, at around 77%, is virtually identical for the two oils and for each of the fatty acids. This proportion of saturated fatty acids determines their rheological properties, which are very similar (Table III).

Although, on the whole, world production of oils and fats (84 million tonnes in 1992) is 90% geared towards human consumption and 10% non-food uses, a radical drift from this ratio may be seen for a given country and a given oil (Table IV). For example, Oil World statistics for the USA in 1986 show that of the 3 tropical oils imported (coconut, palm kernel and palm), 37% of coconut oil were for human consumption and 63% for non-food uses, whereas 100% of palm kernel and palm oil were for human consumption [3].

Finally, from a general point of view, we would mention that given the problems encountered by industrialized importing countries, researchers are endeavouring to develop new oil crops that produce highly specific oils, particularly lauric oils (breeding of transgenic cupheas and rapeseeds) [4]. One of the major problems with copra is the risk of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and mycotoxins such as aflatoxin, secreted by *Aspergillus flavus*.

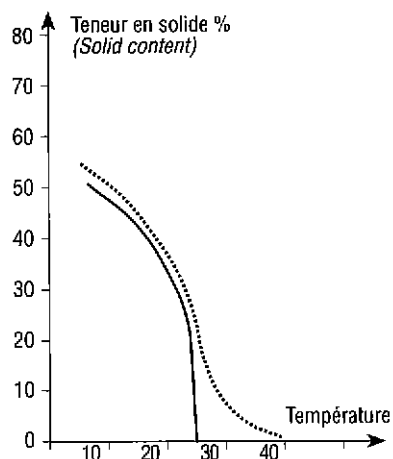


FIG. 1. — Teneur en solide en fonction de la température — (Solid content depending on temperature)

• Huile de coco (Coconut oil)

* Huile de coco hydrogénée (Hydrogenated coconut oil)

USAGES ALIMENTAIRES

Dans les pays d'origine, l'huile de cocotier est bien sûr utilisée principalement pour la cuisine. A la température ambiante des pays producteurs, elle est fluide et elle convient parfaitement pour les plats cuisinés, la friture plate et la friture profonde. Elle est utilisée soit à l'état raffiné (voie sèche), soit vierge (voie humide) ; dans ce dernier cas, elle communique aux aliments son agréable arôme [5].

Dans les pays industrialisés essentiellement à climat tempéré, cette huile est concrète. Alors qu'aux Etats-Unis et au Japon, elle est quasiment utilisée en totalité pour des usages non alimentaires, en Europe, on peut grossièrement considérer que l'huile de cocotier importée est consommée pour 70 % en alimentation et pour 30 % pour des usages techniques, dont essentiellement les tensioactifs.

En matière d'alimentation, l'huile de cocotier est utilisée en l'état hydrogéné pour pouvoir la conditionner en pain (végétaline). En effet, comme le montre les diagrammes de teneur en solide (Fig. 1), l'huile de cocotier est totalement fondue à 25 °C alors qu'elle contient encore 25 % de solide lorsqu'elle est hydrogénée [6]. Elle est alors utilisée principalement en friture profonde et plus rarement pour les plats cuisinés.

Margarines

L'huile de coco entre dans de nombreuses formulations, en l'état ou totalement hydrogénée, pour la confection de margarines de table et de pâtisserie. Le choix des matières premières, pour la confection de tel ou tel type de margarine, est avant tout lié aux propriétés plastiques souhaitées. En d'autres termes, on peut obtenir une margarine donnée avec des formules comprenant des corps gras très variés [7].

Pour un pays donné, les formules dépendent donc de la disponibilité des corps gras, de son climat et des habitudes alimentaires. Par exemple, aux Etats-Unis, les margarines sont quasiment totalement composées de mélanges d'huiles de soja et/ou de coton pour la partie fluide et les mêmes huiles en l'état hydrogéné pour la partie concrète.

En outre, la nature des corps gras entrant dans la composition des margarines évolue avec les années en fonction de critères très divers ; par exemple, pour des raisons écologiques, on n'utilise aujourd'hui pratiquement plus d'huile de baleine.

Pour une margarine de table, rappelons que la cristallisation doit se faire dans le système bêta prime. Le système bêta donne des margarines qui ont un aspect granuleux et une consistance de cire dans la bouche. Le système bêta prime donne une structure moelleuse et agréable. Une corrélation

TABLEAU V. — Classification des corps gras en fonction de la structure cristalline — (Classification of oils and fats according to crystalline structure)

Bêta (Beta)		Bêta prime (Beta prime)	
Colza	(Rapeseed)	Coton	(Cotton seed)
Beurre de cacao	(Cocoa butter)	Hareng	(Herring)
Cocotier	(Coconut)	Menhaden	(Menhaden)
Maïs	(Maize)	Matière grasse	
Saindoux	(Lard)	laitière	(Dairy fats)
Olive	(Olive)	Saindoux	
Palmiste	(Palm kernel)	interestérifié	(Interesterified lard)
Arachide	(Groundnut)	Palme	(Palm oil)
Carthame	(Safflower)	Suif	(Tallow)
Sésame	(Sesame)	Baleine	(Whale)
Soja	(Soybean)		
Tournesol	(Sunflower)		

FOOD USES

In the countries of origin, the main use of coconut oil is obviously cooking. At ambient temperature in producer countries, it remains fluid and is ideally suited to cooked dishes, shallow and deep frying. It is used either refined (dry process) or virgin (wet process); in the latter case, its pleasant aroma is passed on to the food [5].

In industrialized countries with a mainly temperate climate, the oil is solid. In the United States and Japan it is virtually always used for non-food purposes, whereas in Europe it can be roughly considered that 70% of imported coconut oil is used for food purposes and 30% for technical purposes, primarily surfactants.

In food terms, coconut oil is used in its hydrogenated form so as to be cut into blocks (vegetable fat). In fact, as shown by the solid content diagrams (Fig. 1), coconut oil melts totally at 25°C whereas it still has a 25% solid content at this temperature when hydrogenated [6]. It is therefore primarily used for deep frying and more rarely for cooked dishes.

Margarines

Coconut oil is used in many formulas, either as it is or totally hydrogenated, for table or baking margarine manufacture. The choice of raw materials for the manufacture of a given margarine is primarily linked to the plastic properties sought. In other words, a given margarine can be obtained with formulas containing very different oils [7].

Hence, for a given country, the formulas depend on the oils available, its climate and its food habits. For example, margarines in the USA are almost all made from mixtures of soybean and/or cottonseed oil for the fluid part and the same oils in their hydrogenated form for the solid part.

Moreover, the nature of the oil used in margarine composition changes over the years in line with various criteria; for example, whale oil is practically no longer used nowadays, for ecological reasons.

It should be remembered that table margarine crystallization has to take place in the beta prime system. The beta system gives margarine of granular appearance and a waxy consistency in the mouth. The beta prime system gives a smooth, pleasant structure. There is a correlation between

existe entre l'aptitude à cristalliser dans le système bêta prime et la teneur en acide palmitique qui doit être au moins de 20 % et celui-ci doit se trouver sur les positions externes des triglycérides [8]. Ainsi, on classe les matières premières de la façon suivante (Tabl. V).

Le chimiste margariner dispose de différents moyens de résoudre les problèmes de la cristallisation ; citons :

- L'interestérification
- Le fractionnement
- L'addition d'un composant riche en acide palmitique (huile de palme)
- L'addition de 2,5 à 5 % de diglycérides palmitiques
- Le stockage à basse température $\leq 7^{\circ}\text{C}$
- Éviter les fluctuations de température, surtout en été.

On peut réaliser d'excellentes margarines avec des formules où l'huile de coprah intervient à raison de 15 à 30 % comme l'indique le tableau VI [9]. Aujourd'hui, pour des raisons économiques, l'huile de coprah, comme l'huile de palmiste d'ailleurs, est souvent absente des formulations dans les pays industrialisés grands producteurs d'huiles fluides (soja et coton aux Etats-Unis, colza et tournesol dans la CEE).

Shortenings

Pour l'obtention d'articles pâtisseries secs et friables comme les biscuits secs par exemple, il est nécessaire de mettre en oeuvre un corps gras qui coupe la pâte, c'est-à-dire qu'il rend le réseau filamenteux du gluten discontinu ; la pâte est alors plus lâche et après cuisson le biscuit sera friable ce qui est l'une des caractéristiques recherchées [7].

Les huiles végétales concrètes dont le coprah représentent 70 à 80 % de la phase grasse en biscuiterie et presque la totalité en biscotterie. Elles sont utilisées le plus souvent en mélange sauf en biscotterie où on utilise souvent l'huile de coprah pure.

L'huile de coprah intervient en l'état, totalement hydrogénée ou fractionnée ; quelques fois, l'huile hydrogénée ou la stéarine sont interestérifiées avec d'autres corps gras comme le saindoux ou l'huile de palme. Quelques propriétés de l'huile de coprah modifiée sont données dans le tableau VII ; les teneurs en solide des produits donnent une idée des différentes utilisations possibles [6 et 10].

crystallization ability in the beta prime system and palmitic acid content, which must be at least 20% and has to occur on the external positions of the triglycerides [8]. Thus, the raw materials are categorized as follows (Table V).

Margarine chemists have different ways of solving crystallization problems, such as:

- *interesterification*
- *fractionation*
- *adding a constituent rich in palmitic acid (palm oil)*
- *adding 2.5 to 5% palmitic diglycerides*
- *low temperature storage $\leq 7^{\circ}\text{C}$*
- *avoiding temperature fluctuations, especially in Summer.*

Excellent margarines can be made from formulations containing 15 to 30% copra oil, as shown in table VI [9]. Nowadays, for economic reasons, there is often no copra oil, nor palm kernel oil for that matter, in the formulations in industrialized countries that are major producers of fluid oils (soybean and cottonseed in the USA, rapeseed and sunflower in the EEC).

Shortenings

To obtain dry and crumbly baked articles such as biscuits, it is necessary to use a fat which shortens the dough, i.e. which results in a discontinuous network of gluten filaments; the dough then becomes slacker and the biscuits are crumbly after baking, which is one of the characteristics sought [7].

Solid vegetable oils, including copra, represent 70 to 80% of the fat phase in biscuits and almost all in crispbreads. They are usually used in mixtures, except for crispbreads when pure copra oil is often used.

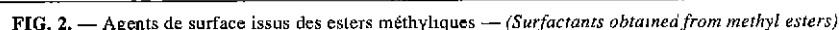
Copra oil is used in its natural state, totally hydrogenated or fractionated; sometimes, the hydrogenated oil or the stearin are interesterified with other fats and oils such as lard or palm oil. Some properties of modified copra oil are given in table VII; the solid contents of the products give an idea of the different possible uses [6 and 10].

TABLEAU VI. — Quelques formulations de margarines à base d'huile de coprah — (*Some copra oil-based margarine formulations*)

		Table (Table)	Pâtisserie (Baking)	Biscuiterie (Biscuits)
Palme entière 70 (<i>Whole palm</i>)	Interestérifié (<i>Interesterified</i>)	70	—	—
Coprah 30 (<i>Copra 30</i>)				
Concret de palme (<i>Palm solid fraction</i>)	50	—	50	35
Coprah (<i>Copra</i>)	25	—	20	15
Oléine de palme (<i>Palm olein</i>)	—	—	30	50
Fluides (Colza/tournesol) (<i>Fluids—rapeseed/sunflower</i>)	25	30	—	—

TABLEAU VII. — Propriétés de l'huile de coprah hydrogénée et de ses fractions obtenues par cristallisation à 23 °C puis pressage — (*Properties of hydrogenated copra oil and of its fractions obtained by crystallization at 23 °C then pressing*)

	Indice d'iode (<i>Iodine number</i>)	Teneurs en solide (<i>Solid contents</i>) (%)					Point de goutte (<i>Drip point</i>) (°C)
		20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	
Huile de coprah (<i>Copra oil</i>)	8,5	36	0	0	0	0	24
Hydrogénée (<i>Hydrogenated</i>)	1,5	50	25	8	0	0	28
Stéarine (Rdt 25 %) (<i>Stearin—25% yield</i>)	4,0	84	53	2	0	0	30
Stéarine hydrogénée (<i>Hydrogenated stearin</i>)	1,0	92	57	8	2	0	32
Oléine (Rdt 75 %) (<i>Olein—75% yield</i>)	10,0	—	—	—	—	—	—



L'huile de coprah hydrogénée est par excellence la matière grasse pour fourrer les biscuits et les gaufrettes. Cette préférence résulte de sa stabilité élevée et de la plage de fusion étroite procurant ainsi l'impression de fraîcheur au contact de la cavité buccale et permettant de libérer rapidement la flaveur de la fourrure ; signalons que la fourrure comprend en plus de la phase grasse, du sucre et souvent de l'acide tartrique ou un jus de fruit acide comme le jus de citron. La stéarine et la stéarine hydrogénée sont utilisées comme équivalents de beurre de cacao pour les enrobages. Enfin, l'oléine est utilisée en confiserie [7].

Dans la plupart des pays producteurs, l'huile de cocotier est utilisée en cosmétique coutumière et sert encore quelquefois pour l'éclairage dans des lampes spéciales à mèche. Elle peut constituer également une matière première intéressante pour l'élaboration de carburants du type Diesel. Mais l'usage quasiment universel de l'huile de coprah se situe dans l'élaboration d'agents de surface (détergents et produits spéciaux) car les longueurs de chaîne de ses acides gras lui confèrent des propriétés remarquables dans de nombreuses applications. Du fait que la saponification directe du coprah interdit la récupération du glycérol qui est solubilisé dans le milieu, l'oléochimie moderne des huiles lauriques, et donc de l'huile de coprah, produit deux matières de départ : les esters méthyliques et les alcools gras [5 et 11 à 13].

La figure 2, sans être exhaustive, donne une idée de la chimie basée sur les esters méthyliques. Les esters méthyliques peuvent être obtenus soit par transestérification de l'huile de coprah à

Hydrogenated copra oil is the ideal fat for biscuit and wafer fillings. This preference arises from its high stability and narrow melting range, which gives a cool sensation in the mouth and results in rapid release of the filling flavour; the filling also contains sugar and often tartaric acid or an acidic fruit juice such as lemon juice, in addition to the fat phase. Stearin and hydrogenated stearin are used as a cocoa butter equivalent in coatings. Finally, olein is used in confectionery [7].

In most producer countries, coconut oil is used in everyday cosmetics and is sometimes still used in special oil lamps. It can also be an interesting raw material for Diesel type fuel manufacture. However, the almost universal use of copra oil is in surfactant manufacture (detergents and special products), since the chain lengths of its fatty acids mean that it has remarkable properties for numerous applications. As the direct saponification of the copra prevents the recovery of glycerol, which is solubilized in the medium, modern lauric oil oleochemistry, hence copra oil chemistry, produces two initial materials: methyl esters and fatty alcohols [5 and 11 to 13].

Whilst not exhaustive, figure 2 gives an idea of methyl ester based chemistry. Methyl esters can be obtained either

basse température en présence d'un catalyseur alcalin, soit par méthylation par catalyse acide des acides gras obtenus par hydrolyse sous haute pression à une température élevée. Aujourd'hui, les non-ioniques obtenus traditionnellement sont les alcanolamides et les sucroesters, et les anioniques sont les savons et les esters méthyliques sulfonates de sodium.

• Les alcanolamides

Par réaction des esters méthyliques sur des alcools aminés, on obtient des alcanolamides. Les alcools aminés les plus utilisés sont la monoéthanolamine, la monoisopropylamine et la diéthanolamine (Fig. 3). Ces dérivés sont peu solubles dans l'eau ; ils sont utilisés comme stabilisants des mousses et comme surgraissant et épaississant des shampooings et des bains moussants. Ces dérivés peuvent être à leur tour modifiés par l'oxyde d'éthylène ou sulfonés ; on obtient alors des détergents ayant des propriétés dispersantes vis-à-vis des savons calcaires.

• Les sucroesters [14 à 17]

À l'état de perester (Fig. 4), ces produits peuvent être considérés comme corps gras acalorique pour l'alimentation humaine, mais ils sont principalement utilisés comme émulsifiants en alimentation humaine et animale, et comme tensioactifs non ioniques biodégradables sous forme d'esters partiels de sucrose. Ils conviennent parfaitement bien en particulier en cosmétique du fait de leurs propriétés remarquables vis-à-vis de la peau.

• Les savons

Les savons de coprah sont rarement utilisés en l'état. Les savons traditionnels contiennent environ 25 % d'huiles lauriques et environ 75 % d'une huile en C16/C18 (palme, suif, etc.). Le pouvoir moussant est apporté par la fraction laurique. Les procédés modernes de fabrication des savons sont souvent basés sur la neutralisation de mélange d'acides gras libres ; ce sont les procédés les moins coûteux et les moins polluants.

• Les esters méthyliques sulfonates de sodium (EMS)

La sulfonation des esters méthyliques par SO_3 , puis la neutralisation par la soude, conduit aux EMS (Fig. 5). Ces produits sont d'excellents détergents ; ils sont à la base des formules pour machines à laver. Ce sont, de plus, de bons dispersants des savons calcaires et sont très biodégradables et peu toxiques.

Dérivés des alcools gras

Les alcools gras dérivent soit des triglycérides, soit des esters méthyliques suivant les procédés. Ils sont précurseurs de nombreux composés (Fig. 6). La filière oléagineuse est concurrencée par la pétrochimie qui produit des alphaoléfinés par oligocondensation de l'éthylène qui, après oxydation, sont converties en alcools gras. Là encore, les longueurs de chaînes en C12 et C14 sont préférées pour leurs excellentes propriétés en matière d'agents de surface. Jusqu'à présent, la source pétrochimique était plus abondante que la source oléochimique ; aujourd'hui, la tendance s'inverse et les années 94 et 95 devraient, selon les estimations, donner l'avantage à l'oléochimie avec une production mondiale de 800 000 t contre 700 000 t à la pétrochimie.

• Les alkylglycosides [18 à 20]

Industriellement, le glucose est condensé avec un alcool gras qui joue le rôle de solvant en présence d'un acide fort ; c'est la glycosylation de Fischer. Au cours de la réaction on observe une oligocondensation du glucose ; l'oligomère obtenu renferme 1 à 3 unités glucose (Fig. 7). Bien que cette synthèse soit connue depuis plus de cent ans, elle n'a été industrialisée que récemment suite à la prise de conscience

by copra oil transesterification at low temperature in the presence of an alkaline catalyst, or through methylation by acid catalysis of the fatty acids obtained by high pressure hydrolysis at a high temperature. Nowadays, the non-ionics conventionally obtained are alcanolamides and sucrose esters, the anionics are soaps and sodium sulphonate methyl esters.

• Alkanolamides

Alkanolamides are obtained by the reaction of methyl esters on amino alcohols. The most widely used amino alcohols are monoethylamine, monoisopropylamine and diethanolamine (Fig. 3). These derivatives are only slightly soluble in water and are used as foam stabilizers and as superfatting and thickening agents in shampoos and bath foams. These derivatives can also be modified by ethylene oxide or sulphonated to give detergents with calcareous soap dispersal properties.

• Sucrose esters [14 to 17]

In their perester state (Fig. 4), these products can be considered as calory-free fats and oil for human consumption, but they are mainly used as emulsifiers for human and animal consumption, and as biodegradable nonionic surfactants in partial sucrose ester form. They are ideal for cosmetics due to their remarkable skin care properties.

• Soaps

Copra soaps are rarely used in their original form. Conventional soaps contain around 25% lauric oils and around 75% of a C16/C18 oil (palm, tallow, etc.). The foaming ability is added by the lauric fraction. Modern soap manufacturing processes are often based on neutralization of free fatty acid mixtures; these are the least expensive and least polluting processes.

• Sodium sulphonate methyl esters (SME)

Methyl ester sulphonation with SO_3 , then neutralization with soda, leads to SMEs (Fig. 5). The products are excellent detergents and are the basis for washing machine formulas. They are also good calcareous soap dispersants, highly biodegradable and not very toxic.

Fatty alcohol derivatives

Fatty alcohols give either triglycerides or methyl esters depending on the process. They are the precursors of numerous compounds (Fig. 6). The oilseeds sector faces competition from the petrochemicals industry, which produces alphaolefines by ethylene oligocondensation which, after oxidation, are converted into fatty alcohols. Here again, the C12 and C14 chain lengths are preferred, for their excellent surfactant properties. To date, the petrochemical source has been more abundant than the oleochemical source, but the trend is reversing and according to estimations 1994 and 1995 should see oleochemistry taking over with a world production of 800,000 t as opposed to 700,000 t for the petrochemical sector.

• Alkylglycosides [18 to 20]

Industrially, glucose is condensed with a fatty alcohol which acts as a solvent in the presence of a strong acid; this is Fischer glycosylation. During the reaction, glucose oligocondensation takes place; the oligomer obtained contains 1 to 3 glucose units (Fig. 7). Although this synthesis has been known for over a century, it was only recently industrialized

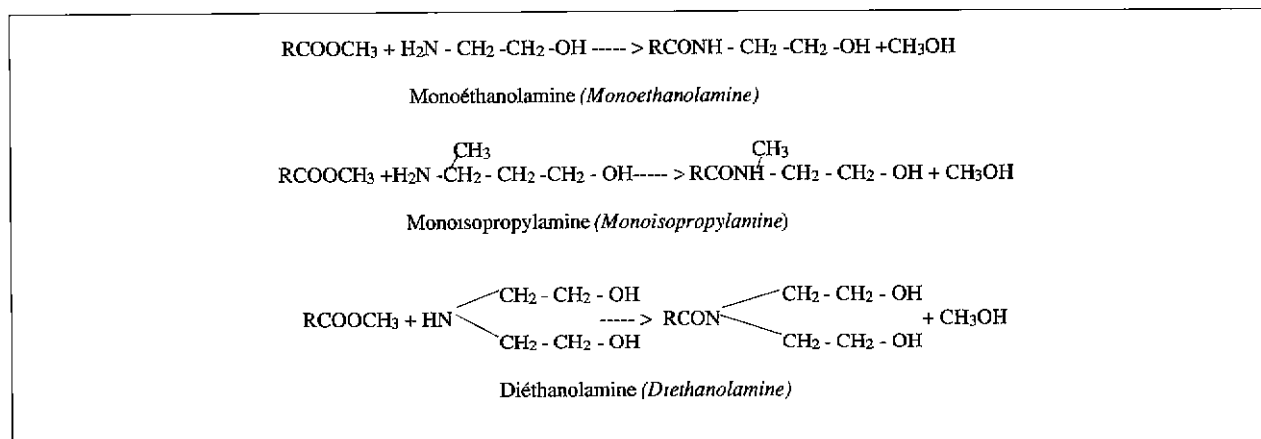


FIG. 3. — Alcanolamides (Alkanolamides)

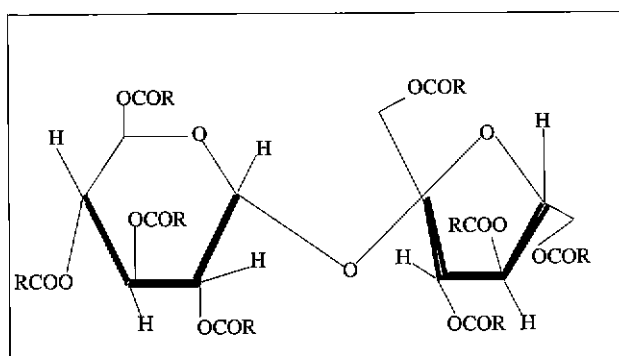


FIG. 4. — Sucroperester — (Sucrose perester)

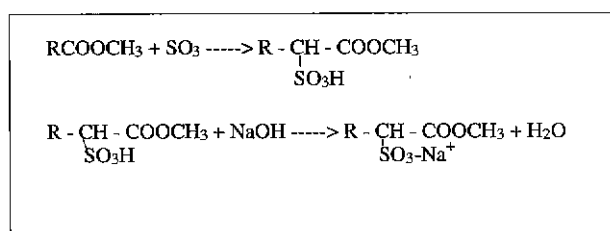


FIG. 5. — Synthèse des esters méthyliques sulfonates de sodium — (Synthesis of sodium sulphonate methyl esters)

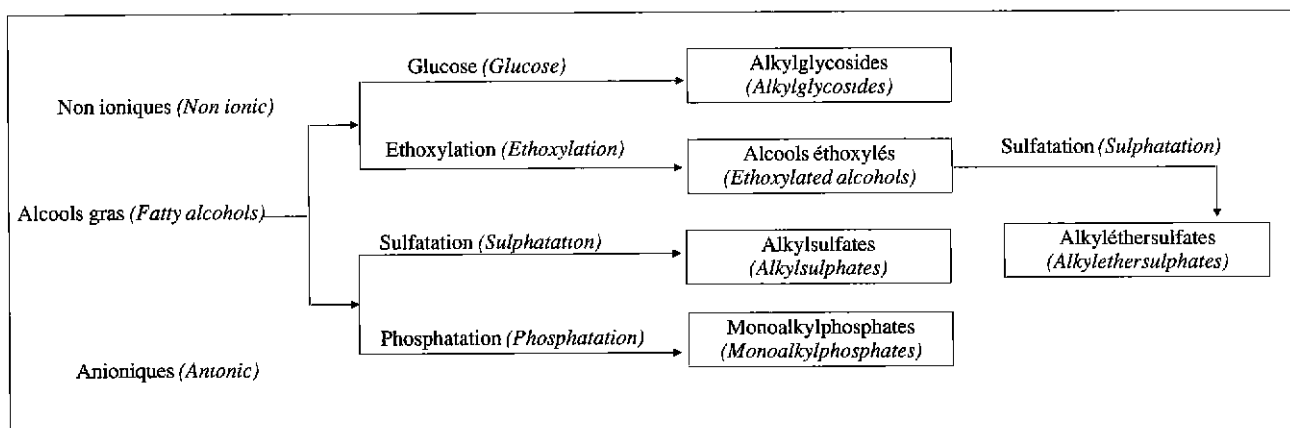


FIG. 6. — Agents de surface issus des alcools gras — (Surfactants from fatty alcohols)

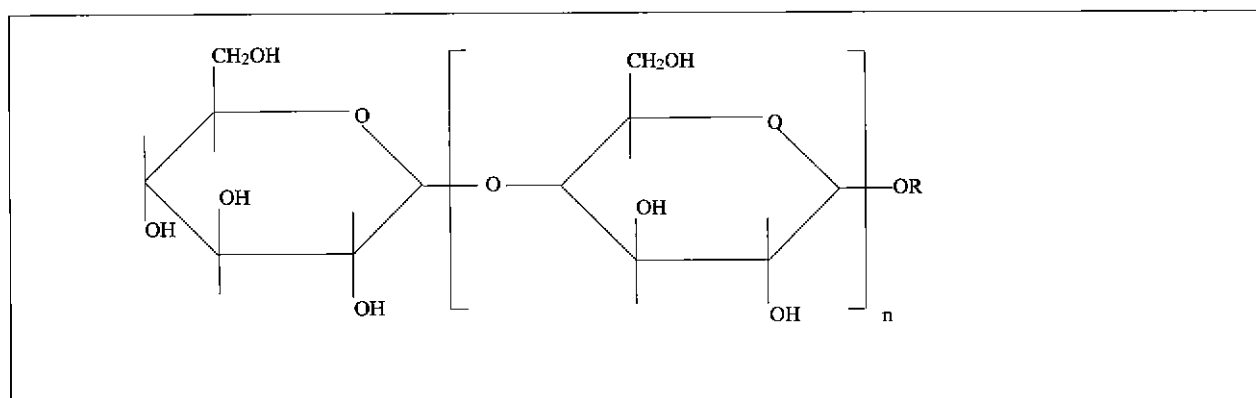


FIG. 7. — Alkylglycosides — (Alkylglycosides)

du devoir de protection de l'environnement. C'est en effet un détergent facilement biodégradable.

Ce type de tensioactif non-ionique a un pouvoir moussant élevé; c'est un détergent doux et efficace qui présente une tolérance cutanée exceptionnelle. Il entre dans la formulation des shampooings, des bains moussants, des gels et laits démaquillants. Il présente, en outre, une excellente solubilité dans les milieux alcalins et/ou salins très concentrés; il supporte des concentrations en soude de 200 g/l. Ces propriétés permettent de l'utiliser dans des formulations industrielles.

• Les alcools éthoxylés

Par condensation de l'oxyde d'éthylène sur les alcools gras, on obtient toute une gamme de polyéthers (Fig. 8). La réaction de synthèse est bien maîtrisée, ce qui permet de contrôler le degré de condensation. Etant donné que l'HLB dépend du degré de condensation, on dispose ainsi des produits couvrant toute la gamme HLB. Les termes les plus courts $n = 1$ à 4 sont des émulsionnants eau dans huile. L'alcool laurique condensé avec 8 à 10 unités oxyéthylène est un excellent détergent. Pour $n > 10$, on obtient des émulsionnants huile dans eau, des agents dispersants, des antimottants, etc.

• Les alkylsulfates et alkyléthersulfates

Ces composés sont obtenus par réaction sur l'anhydride sulfurique puis neutralisation à la soude (Fig. 9). Le produit le plus connu est celui obtenu à partir de la coupe C12-C14 de l'huile de coco; c'est le laurylsulfate de sodium, très largement utilisé dans les dentifrices, pour la laine et les tissus délicats ainsi que pour les syndets. Si la neutralisation est effectuée avec des amines ou de la magnésie, on obtient des composés aux propriétés similaires mais utilisables en cosmétique.

Pour augmenter la solubilité de ce type de produit, l'alcool laurique est d'abord condensé avec de l'oxyde d'éthylène avant d'être mis en réaction avec l'anhydride sulfurique. On obtient un produit analogue au laurylsulfate, mais plus soluble. Le produit le plus courant comprend 1 à 3 unités oxyéthylène condensées sur l'alcool laurique.

• Les monoalkylphosphates (MAP)

Les MAP sont obtenus par analogie à la sulfatation en faisant réagir l'acide ou l'anhydride phosphorique ou l'acide polyphosphorique. Les procédés continus utilisent l'acide polyphosphorique (Fig. 10). Ce composé entre principalement dans la composition de formules cosmétiques; les MAP de sodium sont en particulier des équivalents de savons neutres qui n'affectent pas la peau contrairement aux savons qui ont un pH alcalin.

Dérivés des amines

La matière première la plus utilisée est la lauryldiméthylamine (Fig. 11 et 12) obtenue par réaction du chlorure de méthylène sur la laurylamine.

• Agents cationiques

L'huile de coco intervient largement dans cette catégorie de tensioactifs. Le sel de benzalkonium est un tensioactif bactéricide et algicide. Il est utilisé comme détergent d'entretien dans les hôpitaux et pour les piscines. Il intervient également dans la formulation de médicaments.

• Agents zwitterioniques

La laurylbétaïne est une excellente base pour les shampooings doux et l'hygiène corporelle.

Enfin, nous signalerons les sulfobétaïnes obtenues par condensation de la 1-3 propane sultone sur la lauryldiméthylamine. C'est un excellent dispersant des savons calcaires; pour cela on l'associe souvent aux formulations contenant des savons.

following the realization of the need for environmental protection. It is, in fact, an easily biodegradable detergent.

This non-ionic surfactant has a high foaming ability; it is a mild and effective detergent and exceptionally kind to the skin. It is used in shampoos, bath foams and cleansing gels and milks. It is also perfectly soluble highly concentrated saline and/or alkaline media; it withstands soda concentrations of up to 200 g/l. These properties enable its use in industrial formulations.

• Ethoxylated alcohols

Condensation of ethylene oxide on fatty acids gives a whole range of polyethers (Fig. 8). The synthesis reaction has been effectively mastered, hence the degree of condensation can be controlled. Given that the HLB depends on the degree of condensation, products are obtained that cover the entire HLB range. The shortest terms $n = 1$ to 4 are water in oil emulsifying agents. Lauric alcohol condensed with 8 to 10 units of oxyethylene is an excellent detergent. For $n > 10$, oil in water emulsifying agents, dispersal agents and anti-clogging agents, etc. are obtained.

• Alkylsulphates and alkylethersulphates

These compounds are obtained by reaction on sulphuric anhydride followed by neutralization with soda (Fig. 9). The best known product is that obtained from the C12-C14 fraction of coconut oil, i.e. sodium laurylsulphate, which is very widely used in toothpastes, for wool and delicate fabrics and syndets. If neutralization is carried out with amines or magnesia, compounds are obtained with similar properties but usable in cosmetics.

To increase the solubility of this type of product, lauric alcohol is first condensed with ethylene oxide before being caused to react with sulphuric anhydride. A similar product to laurylsulphate is obtained, but it is more soluble. The most common product contains 1 to 3 units of oxyethylene condensed on lauric alcohol.

• Monoalkylphosphates (MAP)

MAPs are obtained by analogy with sulphatation by causing acid, phosphoric anhydride or polyphosphoric acid to react. Continuous processes use polyphosphoric acid (Fig. 10). These compounds are primarily used in cosmetic formulas. In particular, sodium MAPs are neutral soap equivalents which do not affect the skin, unlike soaps with an alkaline pH.

Amine derivatives

The most common raw material used is lauryldimethylamine (Fig. 11 and 12) obtained by methylene chloride reaction on laurylamine.

• Cationic agents

Coconut oil is widely used in this category of surfactants. Benzalkonium salt is a bactericidal and algicidal surfactant. It is used as a cleaning detergent in hospitals and in swimming pools, and also in medicines.

• Zwitterionic agents

Laurylbetaine is an excellent base for mild shampoos and bodily hygiene.

Finally, we would mention sulphobetaines obtained by condensation of 1-3 propane sultone on lauryldimethylamine. It is an excellent dispersant of calcareous soaps, hence it is often used in formulas containing soaps.

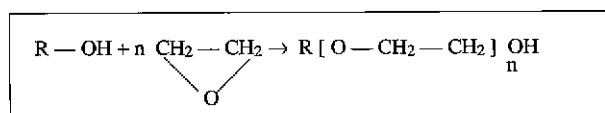


FIG. 8. — Ethoxylation des alcools — (Ethoxylation of alcohols)

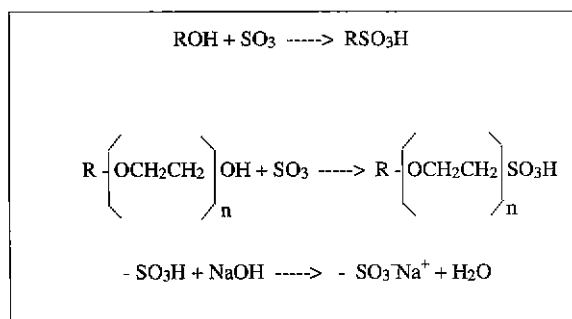


FIG. 9. — Obtention des alkylsulfates et des alkyléthersulfates de sodium — (Obtaining sodium alkylsulphates and alkylethersulphates)

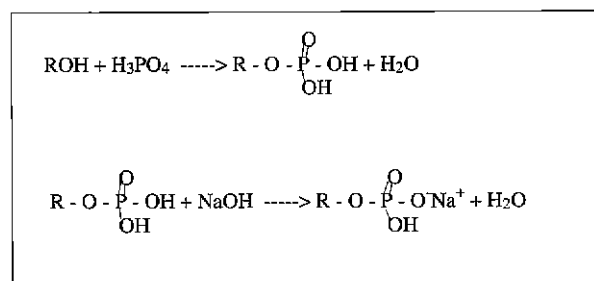


FIG. 10. — Synthèse des monoalkylphosphates — (Synthesis of monoalkylphosphates)

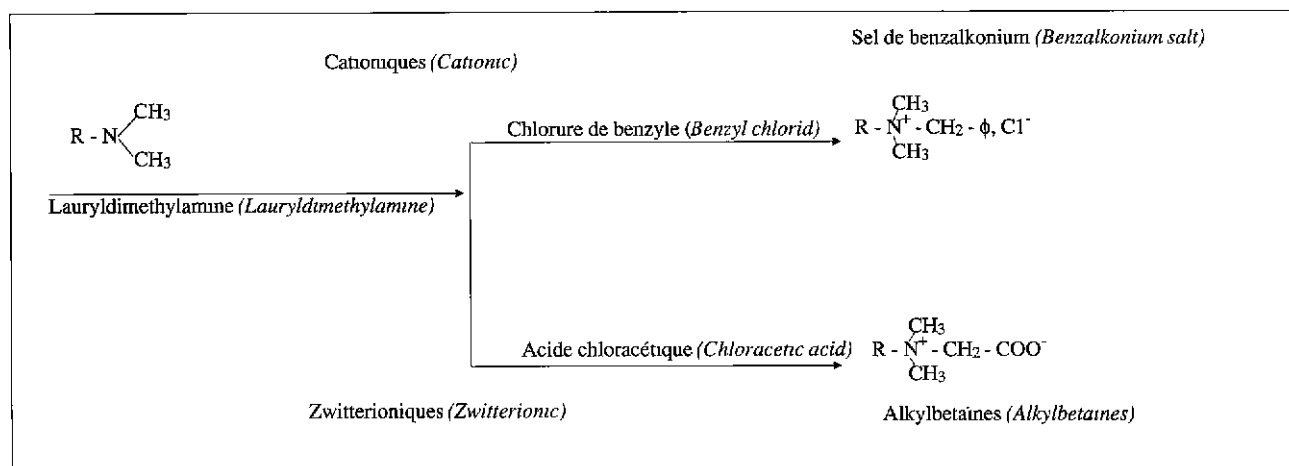


FIG. 11. — Dérivés des amines — (Amine derivatives)

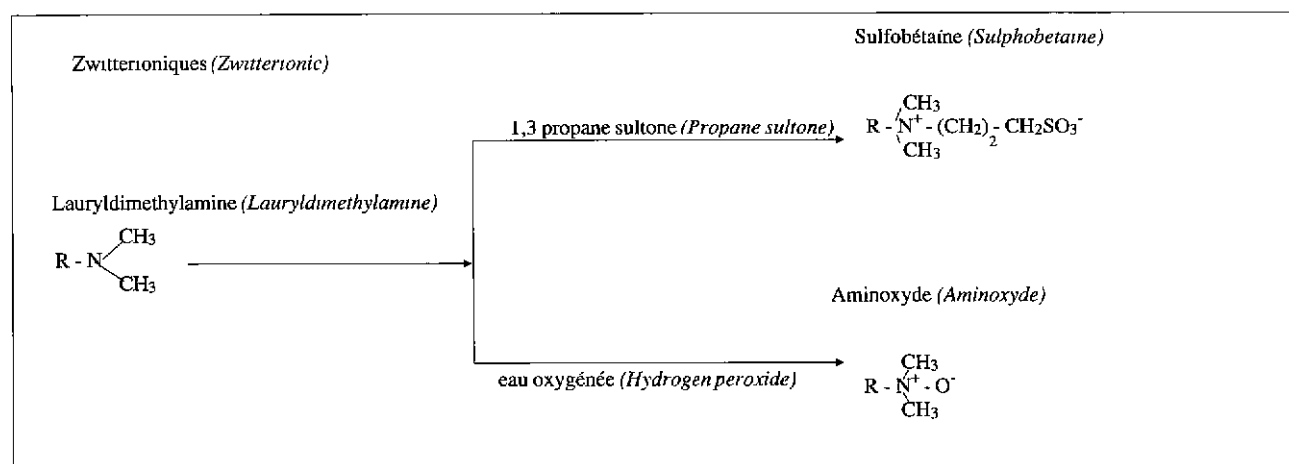


FIG. 12. — Dérivés des amines — (Amine derivatives)

Le traitement de la lauryldiméthylamine par l'eau oxygénée donne l'oxyde correspondant, la laurylaminoxyde ; ce composé est un stabilisant des mousses, des détergents liquides et des shampooings, et également un bon dispersant des savons calcaires.

En conclusion, on constate que les usages techniques de l'huile de cocotier se situent en quasi totalité dans la chimie des tensioactifs.

INTERVENTIONS DU LABORATOIRE DE LIPOTECHNIE

• Extraction assistée de l'huile de coco

Le laboratoire intervient dans l'extraction de l'huile de coco assistée par les enzymes dans le but d'améliorer l'efficacité du procédé dit humide tout en le simplifiant. Un projet STD III va être soumis à la CEE : il associe l'Université d'Athènes, l'Université de Los Baños (Philippines), l'Université d'Aix-Marseille III et le CIRAD-CP. Une thèse sera prochainement soutenue (fin 1993).

• Valorisation du tourteau de coprah

Grâce à une association avec l'ORSTOM, l'INRA, l'Université Autonome de Mexico et le Laboratoire de Lipotechnie du CIRAD-CP, le Ministère de la Recherche et de l'Espace a accordé une aide de 24 mois pour l'enrichissement du tourteau de coprah par fermentation en milieu solide (1993-1994). Les premiers essais sont très encourageants puisque le produit obtenu renferme 2 fois plus de protéines que le tourteau initial.

• Etude de l'arôme de coco

Le laboratoire recherche actuellement un moyen d'obtenir des huiles de coco vierges très riches en arôme afin de l'encapsuler ensuite; on espère ainsi disposer d'un nouveau produit utilisable en pâtisserie.

• Synthèse d'esters et d'éthers de sucre [17 et 20]

Dans le cadre du thème biotechnologie des lipides du laboratoire, des techniques mettant en oeuvre des enzymes industrielles ont permis d'obtenir ce type de molécules. Le CIRAD-CP est actuellement en contrat avec une entreprise française.

• Synthèse de cétones à longues chaînes et des dérivés [21]

Un procédé catalytique de duplication de chaîne a été récemment mis au point (Fig. 13). En particulier avec l'acide laurique, on obtient la laurone, précurseur de nombreux composés potentiels d'un nouveau type dont les utilisations futures pourraient engendrer une demande massive en huile de coprah. Les alcools secondaires à deux bras lipophiles, comme les amines, pourraient trouver, en effet, des usages très spécifiques en cosmétique et en mécanique.

CONCLUSION

On constate que les usages, tant alimentaires que techniques, de l'huile de coprah sont fort nombreux et que dans certains cas, cette huile ne peut être substituée par d'autres huiles, à l'exception naturellement de l'huile de palme ou de babacu au Brésil.

L'huile de coprah souffre de la qualité irrégulière du coprah (HAP et aflatoxine) et de la stagnation de la production.

Le développement de la filière humide et la mise au point de nouveaux produits semblent être une chance sérieuse pour un renouveau de cette filière.

Lauryldimethylamine treatment with hydrogen peroxide gives the corresponding oxide, laurylaminoxyde; this compound is a bath foam, liquid detergent and shampoo stabilizer, and is also a good calareous soap dispersant.

To conclude, it can be seen that virtually all the technical uses for coconut oil are in surfactant chemistry.

INVOLVEMENT OF THE OILS AND FATS CHEMISTRY LABORATORY

• Assisted coconut oil extraction

The laboratory is involved in enzyme assisted coconut oil extraction, with a view to improving the efficiency of the so-called wet process whilst also simplifying it. An STD III project is due to be submitted to the EEC; it will involve the University of Athens, the University of Los Baños (Philippines), the University of Aix-Marseilles III and CIRAD-CP. A thesis is to be defended in the near future (end of 1993).

• Copra presscake valorization

The Ministry of Research and Space has granted 24 months' aid to an association between ORSTOM, INRA, the Free University of Mexico and the CIRAD-CP oils and fats chemistry laboratory for copra presscake enrichment by fermentation in a solid medium (1993-1994). The initial trials have been very encouraging as the product obtained contains twice as much protein as the original presscake.

• Coconut aroma study

The laboratory is currently seeking a way of obtaining virgin coconut oils with a rich aroma, so they can be subsequently concentrated. It is thus hoped to obtain a new product for use in baking.

• Ester and sucrose ester synthesis [17 and 20]

Under the laboratory's lipid biotechnology work, techniques using industrial enzymes have resulted in this type of molecules. CIRAD-CP is currently under contract with a French company.

• Synthesis of long chain ketones and derivatives [21]

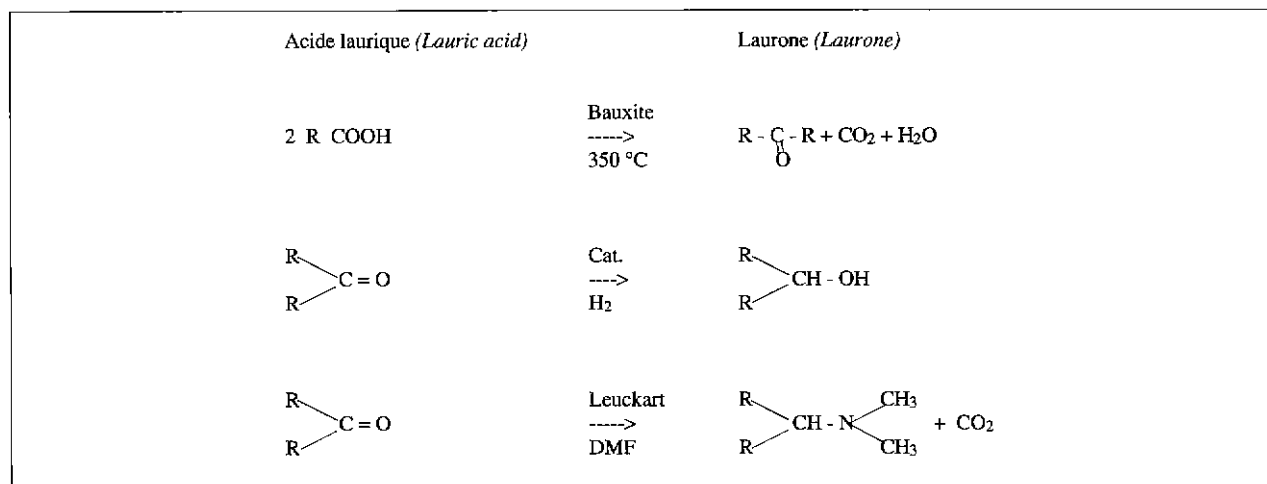
A catalytic process for chain duplication was developed recently (Fig. 13). In particular, lauric acid can be used to obtain laurone, a precursor of numerous new potential compounds, whose future use could lead to massive demand for copra oil. The secondary alcohols with two lipophilic branches, like amines, could in fact find highly specific uses in cosmetics and mechanics.

CONCLUSION

It is clear that copra oil has a great many food and technical uses and, in certain cases, this oil cannot be replaced by other oils, except of course palm kernel oil, or babacu oil in Brazil.

Copra oil suffers from the inconsistent quality of copra (PAH and aflatoxin), and from stagnating production.

Development of the wet process and the development of new products seems to offer a sound possibility of reviving this sector.

FIG. 13. — Synthèse de la laurone et de quelques dérivés — (*Syntheses of laurone and some derivatives*)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] OIL WORLD ANNUAL (1993). —Edité par T. Mielke, Publié par ISTA Mielke GmbH, Langenberg 25. D21077 Hamburg.
- [2] Manuel des Corps Gras (1992). —Edité par A. Karleskind, Publié par Technique et Documentation Lavoisier, 11 rue Lavoisier F75384 Paris Cedex 08- F. ROGNON et W. WUIDART - Coprah - palmiste. Tome I Ch. III, 192-202.
- [3] Anonyme. —The tropical oil issue. Coconut Today (1990) n° spécial sur le XI^e congrès de cardiologie, Manille 11-16/02/1990, 2-6.
- [4] Anonyme. —Feature. Inform, (1991), 2, 678-699
- [5] THIEME J.G. —L'industrie de l'huile de coco Publié par la FAO, Rome (1968), 245-255.
- [6] GROTHUES B.G.M. —Hydrogenation of palm and lauric oils. J. Am. Oil Chem. Soc., (1985), 62, 390-399
- [7] KIGER J.L. et KIGER J.G. —Techniques modernes de la biscuiterie, pâtisserie, boulangerie industrielles et artisanales et des produits de régimes. Publié par Dunod Paris, (1967), 336-348.
- [8] HELME J.P. Market study of the European margarine industry. Ch. VI Different types of fats and oils used in the EEC countries ASA (American Soybean Association) 20/22 rue du Commerce, BP 4, B1040 Bruxelles.85-112.
- [9] GRAILLE J. CIRAD-CP, BP 5035, F34032 Montpellier. Résultats archivés, non publiés
- [10] ROSSELL J.B. —Fractionation of lauric oils. J. Am. Oil Chem. Soc., (1985), 62, 385-390.
- [11] Anonyme —Surfactants and detergents - Surfactants from natural fats and oils. Inform, (1993), 4, 680-693.
- [12] MARCOU L. —Chimie des agents de surface issus de l'huile de coprah. Oléagineux, (1984), 39, 435-441.
- [13] RICHTLER H.J. et KNAUT J. —Trends in industrial uses of lauric oils with special consideration of coconut oil. Coconut Today, (1985), 55-61
- [14] ENTRESSANGLES B. —Les polyesters de saccharose ou sucro-esters, aspects chimiques et alimentaires. L'Alimentation et la Vie, (1987), 46-51.
- [15] AKOH C.C. et SWANSON B.G. One-stage synthesis of raffinose fatty acid polyesters. J. Food Sci., (1987), 52, 1570-1576.
- [16] KARRER R. et HERBERG H. Analysis of sucrose fatty acids esters by high temperature gas chromatography. J. High Resol. Chromat., (1992), 15, 583-589
- [17] GUILLARDEAU L., MONTET D., KHALED N., PINA M. et GRAILLE J. —Fructose caprylate biosynthesis in a solvent-free medium. Tenside Surf. Det., (1992), 29, 342-344.
- [18] SCHULZ P. —Chemistry and technology of alkylglycosides. Chimica oggi (Chemistry today), (1992), 33-38.
- [19] BALZER B. —Alkylglycosides, their physico-chemical properties and their uses. Tenside Surf. Det., (1991), 28, 419-427.
- [20] CHAHID Z., MONTET D., PINA M. et GRAILLE J. —Effect of water activity on enzymatic synthesis of alkylglycosides. Biotech. lett., (1992), 14, 281-284.
- [21] GRAILLE J. et PIOCH D. —Procédé de condensation catalytique d'acides carboxyliques et/ou de leurs dérivés et son application à la préparation de cétones, alcools et amines. Demande de brevet européen, n° 91.401234 9 du 14 mai 1991.

RESUMEN

Empleos alimenticios y oleoquímicos del complejo láurico

J. GRAILLE, *Oléagineux*, 1993, **48**, N°12, p. 515-526

Se emplean los aceites láuricos tal cual o hidrogenados, puros o mezclados con otras grasas. Entran en la composición de: margarina comestible o de pastelería, grasas blancas para hojaldrado, grasas y shortening para:, la cocina, la panadería, la pastelería, la bizcochería, las pastas y el relleno, la confitería (caramelo, toffee).

También se emplean en forma de estearinas hidrogenadas y aceites hidrogenados interesterificados. En tal caso, los empleos son mayormente los de la mantequilla de cacao: relleno, cobertura, rebozado, vegcao Se consigue una multitud de grasas de empleos muy específicos mediante transesterificación de los aceites láuricos hidrogenados con otros aceites.

En oleoquímica, debido a las notables propiedades tensioactivas de los derivados de las cadenas en C12 y C14, la mayoría de los derivados tensioactivos tienen como base los aceites láuricos. Citemos esencialmente: los ésteres de polioles, los imidazolinios procedentes de ácidos grasos, las proteínas acilas a partir de cloruros de ácidos, los ésteres sulfonatos, las amidas, las betaínas procedentes de ésteres metílicos, los alxisulfatos, los no iónicos procedentes de alcoholes grasos, los cationicos y betaínos procedentes de aminos grasos, los cetanos de cadenas largas, los alcoholes secundarios y sus ésteres procedentes de cetanos de cadena larga, los iso alquilaminos procedentes de cetanos de cadenas largas, los carburantes de sustitución, especialmente para los motores Diesel.

Palabras claves. — Cocotero, complejo laurico, alimentación, oleoquímica